

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05165388 A**(43) Date of publication of application: **02.07.93**

(51) Int. Cl.

G03H 1/02
G03F 7/004
G03F 7/038

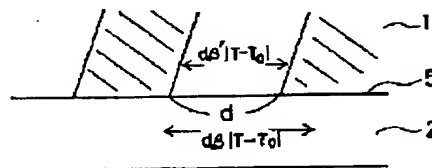
(21) Application number: **03327685**(71) Applicant: **DAINIPPON PRINTING CO LTD**(22) Date of filing: **11.12.91**(72) Inventor: **UEDA KENJI**(54) **HOLOGRAM**

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the hologram which does not disturb interference patterns even by a temp. change.

CONSTITUTION: The hologram having the layer constitution consisting of a photosensitive material layer 1 recorded with the holographic interference patterns and a supporting base material layer 2 in tight contact with the photosensitive material layer 1 does not disturb the holographic interference patterns when the coeff. β of linear thermal expansion of the supporting base material 2 and the coeff. β' of linear thermal expansion of the photosensitive material 1 satisfy the relation $|\beta - \beta'| \times |T - T_0| \leq 1/100$ where β is designated as the coeff. (K^{-1}) of linear thermal expansion of the supporting base material; β' as the coeff. (K^{-1}) of linear thermal expansion of the photosensitive material and T_0 as the temp. (K) at the time of recording of the holographic interference patterns, and T as the use environmental temp. (K) including a post-treating temp.



(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-165388

(43)公開日 平成5年(1993)7月2日

(51)IntCl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G 0 3 H 1/02		8106-2K		
G 0 3 F 7/004	5 2 1			
7/038	5 0 5			

審査請求 未請求 請求項の数3(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平3-327685

(22)出願日 平成3年(1991)12月11日

(71)出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72)発明者 植田健治

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号大

日本印刷株式会社内

(74)代理人 弁理士 荏澤 弘 (外7名)

(54)【発明の名称】 ホログラム

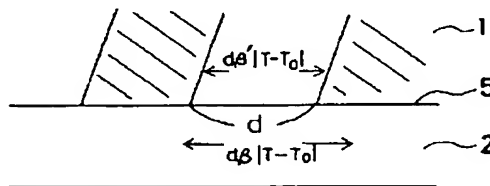
(57)【要約】

【目的】 温度変化によっても干渉パターンの乱れが生じないホログラム。

【構成】 ホログラフィック干渉パターンが記録された感材層1と、感材層1に密着する支持基材層2とからなる層構成を有するホログラムにおいて、 β を支持基材の線熱膨張係数(K^{-1})、 β' を感材の線熱膨張係数(K^{-1})、 T_0 をホログラフィック干渉パターン記録時の温度(K)、 T を後処理温度を含む使用環境温度(K)とすると、支持基材2の線熱膨張係数 β と感材1の線熱膨張係数 β' が、

$$|\beta - \beta'| \times |T - T_0| \leq 1/100$$

の関係を満たすとき、ホログラフィック干渉パターンの乱れが生じない。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ホログラフィック干渉パターンが記録された感材層と、感材層に密着する支持基材層とからなる層構成を有するホログラムにおいて、支持基材の線熱膨張係数 β と感材の線熱膨張係数 β' が、以下に示す関係にあることを特徴とするホログラム：

$$|\beta - \beta'| \times |T - T_0| \leq 1/100$$

ただし、 β ：支持基材の線熱膨張係数 (K^{-1})

β' ：感材の線熱膨張係数 (K^{-1})

T_0 ：ホログラフィック干渉パターン記録時の温度 (K)

T ：後処理温度を含む使用環境温度 (K) である。

【請求項2】 感材がフォトポリマー感材からなることを特徴とする請求項1記載のホログラム。

【請求項3】 ホログラフィック干渉パターンが透過型であることを特徴とする請求項1又は2記載のホログラム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ホログラムに関し、特に、後処理温度、使用環境温度によっても干渉パターンの乱れが生じないホログラムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来技術としては、図5に断面を示すように、ホログラフィック干渉パターンが記録されたフォトポリマー感材層1と支持基材層2とからなり、支持基材層2としてガラスを用いる透過型ホログラムが知られている。

【0003】あるいはまた、両層の密着性が不十分である場合には、シランカップリング剤等の両層1、2に接着性を有する接着層3を介した図6に断面を示すような3層構造からなる透過型ホログラムも知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の従来技術においては、ホログラフィック干渉パターンは、ホログラム感材に記録した温度と異なる温度、特に高温下に一定時間以上放置することにより、乱れが生ずることから、ホログラムの光学特性が変化するという問題がある。

【0005】本発明はこのような状況に鑑みてなされたものであり、その目的は、温度変化によっても干渉パターンの乱れが生じないホログラムを提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の問題点を解決すべく種々研究の結果、支持基材層の線熱膨張係数 β とフォトポリマー感材の線熱膨張係数 β' が特定の関係を満足することにより、上記の問題点を解決し得ることを見出して本発明を完成したものである。

【0007】すなわち、本発明のホログラムは、ホログ

ラフィック干渉パターンが記録された感材層と、感材層に密着する支持基材層とからなる層構成を有するホログラムにおいて、支持基材の線熱膨張係数 β と感材の線熱膨張係数 β' が、以下に示す関係にあることを特徴とするものである。

$$|\beta - \beta'| \times |T - T_0| \leq 1/100$$

ただし、 β ：支持基材の線熱膨張係数 (K^{-1})

β' ：感材の線熱膨張係数 (K^{-1})

T_0 ：ホログラフィック干渉パターン記録時の温度 (K)

T ：後処理温度を含む使用環境温度 (K) である。

【0008】この場合、感材がフォトポリマー感材からなり、また、ホログラフィック干渉パターンが透過型である場合が典型的なものである。

【0009】すなわち、本発明は、ホログラフィック干渉パターンが記録されたフォトポリマー感材、これと密着する支持基材層からなる層構成を有するホログラムにおいて、光学特性の乱れを生じない温度範囲を推定する方法を示すと同時に、使用温度範囲を広くするためのフォトポリマー感材と支持基材の組み合わせを示すことを要旨とするものである。

【0010】上記の本発明について、以下に詳しく説明する。まず、本発明においては、ホログラム記録を行うフォトポリマー感材1と支持基材2からなる感光材料4は、図1に示すような層構成からなるものである。

【0011】図1において、使用し得るフォトポリマー感材1としては、ホログラム用途用のホログラム感材であれば何れでもよいが、入手及び作業性が良好であることから、市販品のホログラム用途用フォトポリマー感材を使用の方が好ましい。また、図1において、使用し得る支持基材2としては、厚さ0.01～100mm、好ましくは1～5mmのガラス基板、アクリル基板、ポリカーボネート基板、ポリエチレン基板、ポリプロピレン基板、ポリエチレンテレフタレート基板、ポリスチレン基板等があげられる。これらの中、特に好ましいものとしては、機械的強度が十分で、複屈折性が少なく、透明度が高い樹脂基板である、アクリル基板、ポリカーボネート基板である。上記に示す層構成を得る手段としては、種々考えられるが、何れも本発明に適用可能と考えられる。例えば、支持基材2上にフィルム形状のフォトポリマー感材1を貼り付ける方法、スピンコートにより塗布乾燥する方法、バーコートにより塗布乾燥する方法等がある。

【0012】次に、図1に示す層構成の感光材料4に、代表的には図2に示すような光学系を用いて、2光束のレーザ光の干渉により透過型のホログラムを記録する。本発明においては、主にアルゴンレーザの514nmの単色光を用いるが、フォトポリマーの種類により、種々の波長のレーザ光を用いることができる。通常、レーザ光によりホログラフィック干渉パターンを作成した後、

この形状を安定化し、耐環境性及び光学特性を向上するために、紫外線露光、加熱処理が行われる。

【0013】したがって、理想的には、これらの後処理を行うことができれば、ホログラフィック干渉パターンを維持した状態で、回折効率の向上、耐候性の付与ができることになる。しかし、現実には、加熱処理を行うことにより、干渉パターンの乱れが生ずる現象が認められる。このため、光学特性を損なわない範囲内でしかエネルギーを加えることができないため、フォトポリマー感材を使用したホログラムの場合に、十分な耐環境性が付与できないという問題がよく起こってくる。

【0014】そこで、フォトポリマー感材1と支持基材2の物性値の測定を行い、干渉パターンの乱れに対して影響を与える要素の検討を行った。その結果、両者の線熱膨張係数が重要な要素になっていることを見出して本発明を完成するに至ったものである。すなわち、干渉パターンの乱れは、フォトポリマー感材1と支持基材2の線熱膨張係数の差異により生ずる熱応力に起因することを見出したものである。この理由について、以下に詳しく説明する。

【0015】温度T。(K)で記録したホログラフィック干渉パターンにおいては、温度T(K)では、フォトポリマー感材1と支持基材2の線熱膨張係数が異なる場合に、それらの界面5に熱応力が発生する(図3)。フォトポリマー感材1の線熱膨張係数を β' (K^{-1})、支持基材2の線熱膨張係数を β (K^{-1})とすると、感材1側には、単位長さ当たり、

$$\beta' \times |T - T_0|$$

基材2側には、単位長さ当たり、

$$\beta \times |T - T_0|$$

の熱膨張が生ずる。フォトポリマー感材1と支持基材2は密着しているため、界面5上でのホログラフィック干渉パターンのピッチが保持されると考えられるので、上記2式の差 $|\beta - \beta'| \times |T - T_0|$ は、支持基材2及びフォトポリマー感材1の厚み方向に熱応力として作用する。この際、ホログラフィック干渉パターンが記録されているフォトポリマー感材層1において、熱応力を緩和する方向に例えば未反応モノマーの重合等の化学的反応がある限度以上生ずると、記録時の温度 T_0 に戻しても、干渉パターンが変化したまま残ることになる。すなわち、 $|\beta - \beta'| \times |T - T_0|$ がある値以上になり、 T (K)に放置することにより、変形が不可逆になることを示している。この不可逆になる値は、使用するフォトポリマー感材と支持基材の組み合わせ、 T (K)に放置する時間により異なってくることが推定されるが、実際にこの影響を受けることが分る。本発明では、ホログラムを作製及び使用する上で、有用な光学特性が実質的に乱れない範囲、すなわち、可逆である範囲を上記の $|\beta - \beta'| \times |T - T_0|$ の値との関連で検討した。

【0016】具体的には、回折角度が 4.5° の透過型ホログラムを作製し、 $|\beta - \beta'| \times |T - T_0|$ を変化させたときに、最大回折効率を与える入射角度がどのように変化するかにより評価した。その結果、 $|\beta - \beta'| \times |T - T_0|$ が $1/100$ より小さいとき、一般的に、入射角度が維持される、すなわち、光学特性が維持されることが分かった。

【0017】

【作用】本発明においては、ホログラフィック干渉パターンが記録された感材層と、感材層に密着する支持基材層とからなる層構成を有するホログラムにおいて、 β を支持基材の線熱膨張係数(K^{-1})、 β' を感材の線熱膨張係数(K^{-1})、 T_0 をホログラフィック干渉パターン記録時の温度(K)、 T を後処理温度を含む使用環境温度(K)とすると、支持基材の線熱膨張係数 β と感材の線熱膨張係数 β' が、

$$|\beta - \beta'| \times |T - T_0| \leq 1/100$$

の関係を満たすとき、ホログラフィック干渉パターンの乱れが生じないことが見出された。

【0018】ホログラムの使用温度範囲を広げたい場合は、上記 β と β' が近い材料の組み合わせを選択すればよいことも、併せて見出された。

【0019】

【実施例】以下、本発明のいくつかの実施例について説明する。

実施例1

厚さ3.0mmのガラス基板(スズキガラステック(株)製)上に、スピンコート法にてホログラム記録用フォトポリマー感材(オムニデクス352原版: Dupont社製)を10 μ mの膜厚に塗布し、その上にPETフィルム(帝人(株)製: HP-7, 50 μ m)をラミネートした。これに、25 $^\circ$ Cの温度にて、514nmのアルゴンレーザーを用いて透過型のホログラム回折格子を作製した。このホログラム回折格子に、25 $^\circ$ Cの温度にて、高温水銀燈(80W/ cm^2 の出力: 日本電子(株)製)を用いて紫外線を50mJ/ cm^2 照射した。

【0020】得られたホログラフィック干渉パターンが記録されたフォトポリマー感材の線熱膨張係数は、熱力学分析器(略してTMA: Perkin Elmer社製)を用いて測定したところ、次の通りであった。

【0021】

$$7.1 \times 10^{-5} \text{ } K^{-1} \text{ (25}^\circ\text{C} \sim 59^\circ\text{C)}$$

$$25.0 \times 10^{-5} \text{ } K^{-1} \text{ (59}^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C)}$$

59 $^\circ$ Cで線熱膨張係数が変化するの、59 $^\circ$ Cがガラス転移温度であるためである。

【0022】同様にして、支持基材であるガラス基板の線熱膨張係数を測定したところ、次の通りであった。

$$1.0 \times 10^{-6} \text{ } K^{-1} \text{ (25}^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C)}$$

上記ホログラムを、40、50、60、70、80 $^\circ$ Cの

条件下に、3時間放置し、光学特性の検討を行った。光学特性の評価は、記録時の2光束の一方は感材に対して垂直に入射させたので、ホログラム作製時と反対側の面から514nmのレーザー光を入射したときに、最大の回折効率を与える入射角度の垂直方向からのずれで行った。

表-1

温度(℃)	$ \beta - \beta' \times T - T_0 $	入射角度ずれ(°)
40	0.0011	0
50	0.0018	0
60	0.0026	0
70	0.0051	0
80	0.0076	0

【0024】上記表-1から、何れの温度においても、 $|\beta - \beta'| \times |T - T_0|$ の値は1/100以下であり、これらの場合は入射角度ずれは起こらない。すなわち、干渉縞のピッチが保持されていることが分かった。※

表-2

温度(℃)	$ \beta - \beta' \times T - T_0 $	入射角度ずれ(°)
90	0.0104	2
100	0.0126	10
110	0.0151	12
120	0.0176	15

【0026】上記表-2の何れの温度においても、 $|\beta - \beta'| \times |T - T_0|$ の値は1/100以上であり、これらの場合は入射角度ずれが起こる。すなわち、干渉縞のピッチが乱れていることが分かった。

【0027】実施例1と比較例1の結果をまとめてグラフにすると、図4のようになる。これから、 $|\beta - \beta'| \times |T - T_0|$ の値が0.01近傍で変曲点を有することが分る。すなわち、1/100以下にて光学特性が維持できた。

【0028】実施例2

厚さ30mmの亚克力基板(日東樹脂(株)製)上

*た。光学特性に変化がない場合は、入射角度ずれは0°になることになる。

【0023】次の表-1には、上記各温度条件における $|\beta - \beta'| \times |T - T_0|$ と入射角度ずれの値を示した。

20※【0025】比較例1

実施例1のホログラムを、90、100、110、120℃の条件に3時間放置し、同様に光学特性の検討を行った。その結果を次の表-2に示す。

に、フィルム形状のホログラム記録用フォトポリマー感材(HRF-600:DuPont社製、厚さ11.0μm)を、ゴムローラーを用いて積層した。以下、実施例1と同様の手順でホログラム回折格子を作製した。

【0029】ホログラム感材の線熱膨張係数は実施例1と同様であり、また、亚克力基板の線熱膨張係数は $7.0 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (40℃~120℃)であった。

【0030】上記ホログラムを、40、50、60、70、80、90、100、110、120℃の条件に、3時間放置し、光学特性の検討を行った。その結果を次の表-3に示す。

表-3

温度 (°C)	$ \beta - \beta' \times T - T_0 $	入射角度ずれ (°)
40	0.00001	0
50	0.00003	0
60	0.0002	0
70	0.0020	0
80	0.0038	0
90	0.0056	0
100	0.0074	0
110	0.0092	0
120	0.0110	4

【0031】上記表-3から、110℃以下の温度では、 $|\beta - \beta'| \times |T - T_0|$ は1/100以下であり、光学特性の変化は認められなかった。また、ガラス基板を用いた実施例1に比較して、アクリル基板を用いた方が使用温度範囲が拡大できた。

【0032】実施例3～5

表-4

実施例	材 質	線熱膨張係数(K)	温 度 (°C)	$ \beta - \beta' \times T - T_0 $	入射角度ずれ (°)
3	ポリスチレン	7×10^{-5}	60	0.0002	0
			70	0.0020	0
			80	0.0038	0
4	ポリカーボネート	8×10^{-5}	60	0.0001	0
			70	0.0019	0
			80	0.0036	0
5	ポリオキシメチレン	10.0×10^{-5}	60	0.0002	0
			70	0.0017	0
			80	0.0032	0
			90	0.0047	0

【0034】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明のホログラムによれば、ホログラフィック干渉パターン

* ホログラム感材を実施例2のHRF-600とし、数種類の支持基板について検討を行った。次の表-4に支持基板の種類、線熱膨張係数、使用温度、 $|\beta - \beta'| \times |T - T_0|$ 、入射角度のずれの関係を示す。

【0033】

*

が乱れない温度範囲を予想することができる。また、使用温度範囲を広げるためには、フォトポリマー等の感材の線熱膨張係数と支持基材の線熱膨張係数の差が小さい

ことが必要であることも分かった。

【0035】なお、本発明において、上記のような効果を有する理由は、線熱膨張係数の差が $|\beta - \beta'| \times |T - T_0|$ 、 $|\beta - \beta'| \leq 1/100$ の関係を満たす限り、フォトリソ等感材と支持基材の界面に働く熱応力が、光学特性を維持できる範囲内にあるためと推定される。

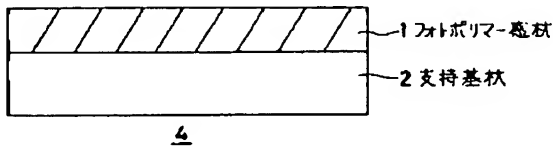
【0036】また、本発明は、正確な回折角度及びビーム収束性が要求されるホログラフィック光学素子の後処理の条件の決定及び耐候性の予想に应用可能である。

【図面の簡単な説明】

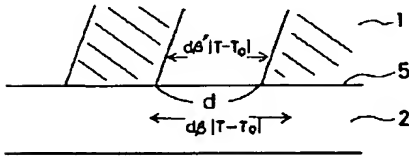
【図1】本発明のホログラムを記録する感光材料の層構成を示す断面図である。

【図2】ホログラム撮影光学系の1例を示す光路図である。

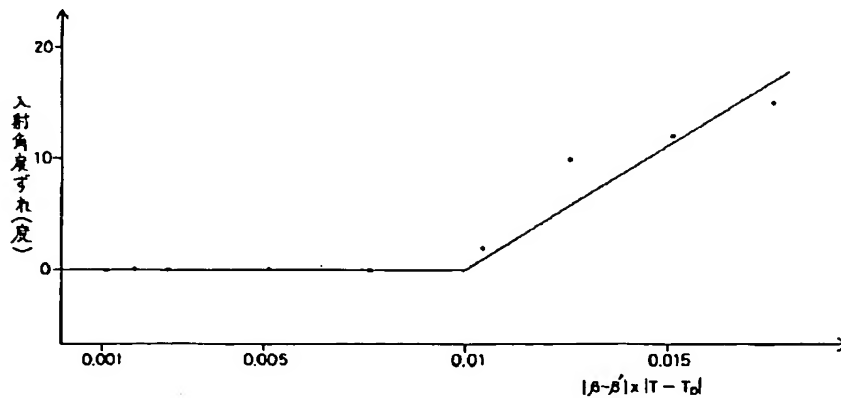
【図1】



【図3】



【図4】



* 【図3】感材層と支持基材層の間の熱膨張の差を示すための図である。

【図4】実施例1と比較例1の $|\beta - \beta'| \times |T - T_0|$ と入射角度ずれの関係を示す図である。

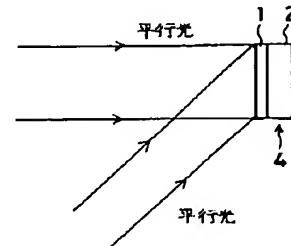
【図5】フォトリソ等感材とガラス基材からなるホログラムの積層構造を示す断面図である。

【図6】フォトリソ等感材とシリコンカップリング材とガラス基材からなるホログラムの積層構造を示す断面図である。

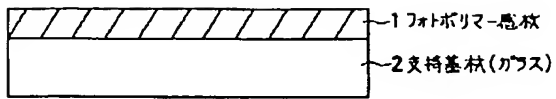
10 【符号の説明】

- 1…感材
- 2…支持基材
- 4…感光材料
- 5…界面

【図2】



【図 5】



【図 6】

